

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Naoki IMACHI et al.

Serial Number: Not Assigned

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: August 25, 2003

Examiner: Not Assigned

For: LITHIUM SECONDARY BATTERY

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

August 25, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-244912, filed August 26, 2002

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-039
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/jbf/sb

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-244912

[ST.10/C]:

[JP 2002-244912]

出 願 人

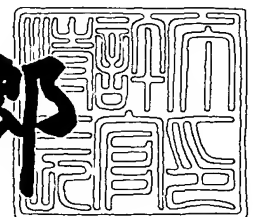
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2003年 7月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051833

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1020037

【提出日】 平成14年 8月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 井町 直希

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 吉村 精司

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101823

【弁理士】

【氏名又は名称】 大前 要

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039295

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9504451

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを吸蔵脱離可能な正極と、リチウムを吸蔵脱離可能な負極と、前記正負極間に介在されたセパレータと、非水溶媒と濡れ性改善剤とを含む非水電解液と、を有するリチウム二次電池であって、

前記非水溶媒は、それ自体では実質的に前記セパレータに対する濡れ性を有さない溶媒であり、

前記濡れ性改善剤は、前記非水溶媒に溶解し前記非水溶媒のセパレータに対する濡れ性を向上させることができる物質であり、かつ酸化分解電位が対極リチウム電位で 4.5 V 以上 6.2 V 以下の物質である、

ことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記濡れ性改善剤の酸化分解電位が前記非水溶媒の酸化分解電位より低い、

ことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記濡れ性改善剤の還元分解電位が 0.0 V 以下である、
ことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記濡れ性改善剤の前記非水溶媒に対する質量割合が 3 質量 % 以下である、

ことを特徴とする請求項 1、2、または 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記濡れ性改善剤の酸化分解電位が 4.8 V 以上 5.2 V 以下である、

ことを特徴とする請求項 1、2、3、または 4 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関し、詳しくはリチウム二次電池の安全性の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池は、小型・軽量で高エネルギー密度であるため、電子機器用の電源として有用であり、特に正極活物質材料にコバルト酸リチウムを使用したリチウム二次電池は、エネルギー密度が高いため、携帯型電子機器の駆動電源として有用である。しかし、コバルト酸リチウムは過充電により分解され易い。このため従来、コバルト酸リチウムを使用したリチウム二次電池の実装に際しては、コバルト酸リチウムの分解等に起因する電池破裂や発火等の事故を防止するため、電池保護回路等の外部安全機構を組み込むことが行われているが、これらの回路は高価であり、電池の実装価格を上昇させる原因になっている。また安全機構の占有空間が電子機器の一層の小型軽量化を阻害する原因となっている。

【0003】

これに対し、スピネル構造のマンガン酸リチウムは過充電されても分解しにくいので、正極活物質にマンガン酸リチウムを使用した電池では、外部安全機構なしでも電池の安全性が高く、その分電池の実装価格を低減できる。しかし、マンガン酸リチウムを使用した電池は、前者に比べると格段に低容量であり、更に高温条件下における電池特性の劣化が著しいという欠点を有している。そして、これらの欠点はマンガン酸リチウムの有する根源的な弱点であるので容易に改善できない。

【0004】

このようなことから、高容量であるというコバルト酸リチウムの長所を活かし、かつ外部安全機構を組み込まなくとも十分に安全性を確保し得た、安価で高容量なりチウム二次電池の開発が強く求められている。

【0005】

このような背景にあって、電解液にガンマブチロラクトンを用いることにより、高温条件下や過充電等に対する電池の安全性を向上させる技術が提案されている（例えば、特許文献1または2参照。）。しかしながら、このガンマブチロラクトンを用いた場合においても、マンガン酸リチウムを用いた電池に比較し、過充電に対し十分な安全性が得られない。

【0006】

〈特許文献 1〉

特許第 3 2 1 3 4 0 7 号公報

〈特許文献 2〉

特許第 3 1 9 1 9 1 2 号公報

【0 0 0 7】

また従来、ポリオレフィン製の微多孔性セパレータを用い、過充電の進行による発熱によって電池温度が約 1 2 0 ~ 1 3 0 ℃ に上昇したとき、セパレータが溶けてセパレータの孔をふさぐことにより、過充電電流を遮断する技術が用いられているが、このような高温に達するまで過充電電流を供給すると、充電レートによっては、正極活物質と電解液との熱暴走反応の進行により、電池の破裂や発火がおこることがある。したがって過充電の初期に電流を遮断する技術が求められている。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記に鑑みなされたものであり、その目的は、高エネルギー密度および高容量保存性を損なうことなく、保護回路等の外部安全機構を付加しなくても過充電時における電池安全性を十分に確保し得るリチウム二次電池を提供することにある。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵脱離可能な正極と、リチウムを吸蔵脱離可能な負極と、前記正負極間に介在されたセパレータと、非水溶媒と電解質と濡れ性改善剤とを含む非水電解液と、を有する非水電解液二次電池であって、前記非水溶媒は、それ自体では実質的に前記セパレータに対する濡れ性を有さない溶媒であり、前記濡れ性改善剤は、前記非水溶媒に溶解し前記非水溶媒のセパレータに対する濡れ性を向上させることができる物質であり、かつ酸化分解電位が対極リチウム電位で 4 . 5 V 以上 6 . 2 V 以下の物質であることを特徴とする。

【0 0 1 0】

上記構成によると、濡れ性改善剤がセパレータと非水電解液との濡れ性を向上させるので、通常時には、セパレータを介した正負極間のリチウムイオンの交換が円滑に行われ、電池を良好に充放電させることができる。一方、過充電によって、正極電位（通常時は概ね4.3 V以下）が過剰に上昇すると、前記濡れ性改善剤が酸化分解し、濡れ性改善効果が失われるため、セパレータと非水電解液との濡れ性が急激に低下する。この結果、リチウムイオンがセパレータを通過できなくなり、正負極間のイオン交換反応が停止し、過充電電流が強制遮断される。これにより、電極と電解液との熱暴走反応に起因するガスの発生や電池発火が防止される（セパレータのシャットダウン効果）。

【 0 0 1 1 】

また、上記構成では、濡れ性改善剤の酸化分解電位の上限が、一般的な非水電解液用溶媒の酸化分解電位よりも低く設定されているので、非水溶媒の分解が始まる前に濡れ性改善剤の分解が始まり、前記シャットダウン効果が作動する。よって、電解液の大半を占める非水溶媒の分解に起因する電池内圧の上昇が防止される。以上から、上記構成によると、保護回路等の外部安全機構を用いることなく、過充電時の安全性に優れた電池を実現できる。

【 0 0 1 2 】

なお、上記「濡れ性」とは、後記する濡れ性判定法により判定される概念である。

【 0 0 1 3 】

上記本発明のリチウム二次電池においては、前記濡れ性改善剤の酸化分解電位が前記非水溶媒の酸化分解電位より低い構成とすることができる。

【 0 0 1 4 】

この構成によれば、非水溶媒が酸化分解する前に確実に濡れ性改善剤が酸化分解して過充電電流を遮断するため、ガスの発生や電池発熱を一層確実に抑制することができる。

【 0 0 1 5 】

また、上記本発明のリチウム二次電池においては、前記濡れ性改善剤の還元分解電位が対極リチウム電位で0.0 V以下である構成とすることができる。

【 0 0 1 6 】

リチウム二次電池の負極活物質としては、リチウム合金、炭素材料、金属酸化物、又はこれらの混合物などのリチウムイオンを吸蔵脱離可能なものが用いられるが、中でも黒鉛系炭素材料は高容量であるため広く用いられている。電池電圧は正極と負極との電位差であるが、電池を充放電した場合、リチウム二次電池の負極電位自体は負極活物質の種類により 0.0 ～ 3.0 V の値を取る。特に、この負極活物質が黒鉛である場合は、充電時の負極電位は 0.0 V である。したがって、上記構成であると、負極に黒鉛を用いた場合においても、通常の充放電時には濡れ性改善剤の還元分解が生じないため、良好なサイクル特性（電池容量維持率）が得られる。

【 0 0 1 7 】

また、上記本発明のリチウム二次電池においては、前記濡れ性改善剤の前記非水溶媒に対する質量割合が 3 質量% 以下である構成とすることができる。

【 0 0 1 8 】

前記濡れ性改善剤の前記非水溶媒に対する質量割合が 3 質量% より多い場合、過充電時において、添加した濡れ性改善剤が酸化分解されるまでに時間がかかるため、濡れ性改善作用の消失によるセパレータのシャットダウン効果の発現が遅れ、電池の安全性が低下する。このため、濡れ性改善剤の添加割合は、上記範囲内に規制するのが好ましい。

【 0 0 1 9 】

さらに、上記本発明のリチウム二次電池においては、前記濡れ性改善剤の酸化分解電位が対極リチウム電位で 4.8 V 以上 5.2 V 以下である構成とすることができる。

【 0 0 2 0 】

この構成であると、濡れ性改善剤の酸化分解電位の下限が 4.8 V と、通常時に取り得る正極電位の範囲（概ね 2.75 V ～ 4.3 V）に対して、必要かつ十分に余裕を持った値に設定されているので、充電時における電池電圧の揺れに無用に応答して充電を強制停止してしまうことはない。これに加えて、濡れ性改善剤の酸化分解電位の上限が、一般的な非水電解液用溶媒の酸化分解電位よりも十

分に低い5.2Vに設定されているので、非水溶媒の分解が始まる前に濡れ性改善剤の分解が確実に始まり、上記セパレータのシャットダウン効果を発揮する。したがって、電解液の大半を占める非水溶媒の分解に起因する電池内圧の上昇を確実に防止できる。つまり、この構成によると、自己完結型の安全機構が一層適正に機能し得る電池を提供できる。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を、実施例で示すと共に、下記実施例及び比較例で作成した電池を用いた実験1～5により本発明の内容を明らかにする。

【0022】

(実施例1)

実施例1にかかるリチウム二次電池を次のように作製した。

【0023】

正極の作製

正極活物質としてのコバルト酸リチウムと炭素導電剤としてのグラファイトとを92:5の質量比で混合して正極合剤粉末とし、混合装置（ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置（AM-15F））内に充填した。この混合装置を回転数1500rpmで10分間作動させて、前記粉末に圧縮・衝撃・せん断力を作用させた混合正極活物質を作製した。この混合正極活物質とフッ素系樹脂結着剤（ポリフッ化ビニリデン：PVDF）とを97:3の質量比でN-メチルピロリドン（NMP）溶剤中に混合して正極合剤スラリーとし、このスラリーをアルミニウム箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して正極板と成した。

【0024】

負極の作製

負極活物質としての天然黒鉛と、スチレンブタジエンゴム（SBR）とを98:2の質量比で混合し、銅箔の両面に塗着した後、乾燥圧延して負極板と成した。

【0025】

電解液の作製

エチレンカーボネート（EC）とガンマブチロラクトン（GBL）を 3 : 7 の容積比で混合した混合溶媒に、 LiBF_4 を 1.5 mol/l の割合で溶解し、更にこの溶液に前記混合溶媒に対して 3 質量% の 1, 2-ジメトキシエタン（DME）を濡れ性改善剤として添加して、濡れ性改善剤入りの電解液を作製した。

【0026】

電池体の作製

リード端子を取り付けた正極および負極と、正極と負極とに介在するポリエチレン製のセパレータ（2.5 cm × 2.0 cm × 23 μm 、空孔率 53%）とを巻回した後、これをアルミニウムラミネートの電池外装体へ収納した。この後、電池外装体を常圧の約 1/3 に減圧し、電解液を外装体内に注液した。注液後に封口部を封止し、理論容量が 700 mAh の薄型電池を作製した。

【0027】

（実施例 2）

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン（DME）に代えて、テトラヒドロフラン（THF）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0028】

（実施例 3）

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン（DME）に代えて、2-メチルテトラヒドロフラン（2-Me THF）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0029】

（実施例 4）

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン（DME）に代えて、1, 3-ジオキソラン（DOL）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0030】

（実施例 5）

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン（DME）に代えて、4-メチル 1, 3-ジオキソラン（4-Me DOL）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 3 1 】

(実施例 6)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 3 2 】

(実施例 7)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、N-メチルピロリドン (NMP) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 3 3 】

(実施例 8)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、メチルホルメート (MF) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 3 4 】

(実施例 9)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、ジメチルスルホキシド (DMSO) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 3 5 】

(比較例 1)

電解液中に 1, 2-ジメトキシエタン (DME) を含まないこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 3 6 】

(比較例 2)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、エチレンカーボネート (EC) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 3 7 】

(比較例 3)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、プロピレンカーボネート (PC) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 3 8 】

(比較例 4)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、ガンマブチロラクトン (GBL) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 3 9 】

(比較例 5)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、リン酸トリオクチル (TOP) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 4 0 】

(比較例 6)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、ジエチルカーボネート (DEC) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 4 1 】

(比較例 7)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、ジメチルカーボネート (DMC) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 4 2 】

(比較例 8)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、エチルメチルカーボネート (EMC) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 4 3 】

(比較例 9)

電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) に代えて、メチルアセテート (MA) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 4 4 】

濡れ性改善効果を有する添加剤と、該添加剤の電気化学的性質と、該添加剤を使用した電池の性能および安全性との関係を調べるため、実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 9 の電池を用いて、以下の実験 1 および 2 を行った。

【 0 0 4 5 】

〔実験 1〕

実施例 1～9 および比較例 1～9 の電池について、電解液のセパレータ濡れ性を下記の方法により判定した。また、前記電池の溶媒に添加した添加剤の酸化・還元分解電位を下記の方法により測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【0046】

濡れ性の判定

電解液（2 ml）中に、2.5 cm×2.0 cm のセパレータ切片（質量 W0）を浸漬させ、25℃条件で 1013 hPa から 338 hPa にまで減圧し、この状態を 5 分間維持した後、圧力を 1013 hPa に戻し、この状態で 4 分間維持した。この一連の工程を 4 回繰り返した後、該セパレータ切片を、前記電解液表面から 20 cm の高さに引き上げ 2 分間保持した。その後該セパレータ切片の質量 W1 を測定した。また、質量変化率を以下の数式 1 から求め、この質量変化率の値が 5 % 以下の時を×（実質的に濡れ性がない）、5 % より大きく 30 % より小さいものを△、30 % 以上のものを○（濡れ性あり）と判定した。具体的には、電解質を含む実質的に濡れ性のない溶媒に下記表 1 に示す各種添加剤を溶解し、この溶液について上記方法で濡れ性あり（○）と判定されるものが、本発明にいう「濡れ性改善剤」である。なお、本実施例で濡れ性判定に用いたセパレータの質量（W0）は 61 mg であった。

【0047】

ここで、本明細書中でいう「添加剤」は、濡れ性の判定結果とはかかわりなく、濡れ性を改善する目的で使用した物質を総称するために導入された用語である。したがって「添加剤」には、濡れ性判定が×、△、○の全ての物質が包含されている。

【0048】

（数式 1） 質量変化率（%）＝ {（W1－W0）／W0} × 100

【0049】

酸化・還元分解電位の測定

電位窓の測定に一般的に用いられるポテンシオスタットを使用して、上記各種添加剤の酸化・還元分解電位を測定した。グラッシーカーボンを作用電極とし、

金属リチウムを参照極とする装置内に、各種添加剤に 0.65 mol/dm^3 の濃度で Et_4NBF_4 または Bu_4NBF_4 を溶解した試験液を入れ、作用電極と参照電極とを浸し、走引速度 5 mV/sec で電位窓 (25°C) を測定した。作用電極にはグラッシカーボンを、参照電極には金属リチウムを使用した。この電位窓の測定結果から、該添加剤の酸化・還元分解電位を求めた。

【0050】

〔実験2〕

実施例1～9および比較例5～9の電池について、電池容量および容量維持率の測定と過充電試験とを行った。それらの結果を表2に示す。各測定および試験条件は以下の通りである。なお、上述のように、比較例1～4の電池は電解液とセパレータとの濡れ性がなく、充放電できないため、本実験の対象から除外した。

【0051】

電池容量の測定

室温 (25°C) 下で、 700 mA (1.0 It) の充電電流で 4.0 V になるまで定電流充電し、その後 4.0 V の定電圧で1時間充電して満充電状態とした。その後、室温に10分間放置した後、 700 mA (1.0 It) の定電流で終止電圧が 2.75 V になるまで放電し、放電時間から放電容量を算出した。

【0052】

容量維持率の測定

上記電池容量の測定に従い、初期の放電容量を求めた後、上記充電および放電条件と同一の条件で合計10サイクルの充放電を行った。10サイクル終了後に再び放電容量を算出し、各電池の容量維持率を以下の数1から求めた。

【0053】

(数式2) 容量維持率 (%) = $\left[(10 \text{ サイクル終了後の放電容量}) / (\text{保存前の放電容量}) \right] \times 100$

【0054】

過充電試験

上記充電条件で満充電した電池に対し、室温 (25°C) 条件下で、 2100 m

A(3.0It)の充電電流で12.0Vになるまで、定電流で連続して充電する試験を保護回路なしで行い、内容物の放出、煙の発生、電池の破裂や発火などの異常が発生した場合を「異常あり」と、これらの異常が発生することなく充電が停止した場合を「異常なし」と判定した。

また、定電流の条件を1050mA(1.5It)に代えて連続充電試験を行い、対照実験とした。試料数は各電池5個である。なお、通常のリチウムイオン2次電池系において、1.5Itの充電電流値では安全回路なしでも電池の安全性は維持され则认为られている。

【0055】

【表1】

No.	化学物質	濡れ性 (減圧)	酸化分解 電位 (V)	還元分解 電位 (V)
実施例1	DME	○	5.1	0.0
実施例2	THF	○	5.2	0.0
実施例3	2-MeTHF	○	5.2	0.0
実施例4	DOL	○	5.2	0.0
実施例5	4-MeDOL	○	5.2	0.0
実施例6	DMF	○	4.6	0.0
実施例7	NMP	○	4.6	0.0
実施例8	MF	○	5.4	0.5
実施例9	DMSO	○	4.5	0.1
比較例1	未使用	×	—	—
比較例2	EC	×	6.2	0.0
比較例3	PC	×	6.6	0.0
比較例4	GBL	×	8.2	0.0
比較例5	TOP	○	6.5	0.0
比較例6	DEC	○	6.7	0.0
比較例7	DMC	○	6.7	0.0
比較例8	EMC	○	6.7	0.0
比較例9	MA	○	6.4	0.1

【0056】

【表 2】

No.	化学物質	容量 (mAh)	容量維持率 (%)	異常数 (1.5C)	異常数 (3C)
実施例1	DME	701	99	0 / 5	0 / 5
実施例2	THF	700	99	0 / 5	0 / 5
実施例3	2-Me THF	702	99	0 / 5	0 / 5
実施例4	DOL	698	99	0 / 5	0 / 5
実施例5	4-Me DOL	700	99	0 / 5	0 / 5
実施例6	DMF	697	99	0 / 5	0 / 5
実施例7	NMP	701	99	0 / 5	0 / 5
実施例8	MF	490	32	0 / 5	0 / 5
実施例9	DMSO	679	92	0 / 5	0 / 5
比較例5	TOP	698	99	0 / 5	5 / 5
比較例6	DEC	701	99	0 / 5	5 / 5
比較例7	DMC	700	99	0 / 5	5 / 5
比較例8	EMC	699	99	0 / 5	5 / 5
比較例9	MA	675	92	0 / 5	3 / 5

【0057】

表1より、比較例1の結果から、非水溶媒自体はセパレータへの濡れ性がないことがわかる。また、比較例2～4の結果から、溶媒に添加する添加剤としてEC、PCまたはGBLを用いた場合は、セパレータへの濡れ性がないことがわかる。一方、実施例1～9および比較例5～9の結果から、DME、THF、2-Me THF、DOL、4-Me DOL、DMF、NMP、MF、DMSO、TOP、DEC、DMC、EMC、MAを非水溶媒に添加することにより、溶媒のセパレータの濡れ性が大幅に改善していることがわかる。なお、実施例1～9および比較例1～9は、電解液中に含まれる添加剤（濡れ性改善を目的とする物質）の種類が異なるのみである。

【0058】

また表1および2から、溶媒に添加した添加剤が溶媒のセパレータ濡れ性を改善する効果を有し、かつ該添加剤の酸化分解電位が対極リチウム電位で4.5V以上6.2V以下であると、過充電試験に1.5Itおよび3.0Itのどちらの充電電流を用いた場合でも、各5個の試料電池の全てにおいて電池に異常が見

られなかった。さらに、前記溶媒に添加した添加剤の還元分解電位が対極リチウム電位で 0.0 V 以下である場合、本試験電池の理論容量値 (700 mAh) に非常に近い電池容量値が得られ、かつ電池のサイクル充放電に対して 99% の容量維持率が得られた。

【0059】

このことから、溶媒のセパレータ濡れ性を改善することのできる添加剤（濡れ性改善剤）であって、該濡れ性改善剤の酸化分解電位が対極リチウム電位で 4.5 V 以上 6.2 V 以下である添加剤（濡れ性改善剤）を使用した本発明の電池であれば、過充電の初期段階でセパレータのシャットダウン効果を発揮させることができるので、充電電流を遮断するための保護回路を外付けする必要がない。さらに、該濡れ性改善剤の還元分解電位が対極リチウム電位で 0.0 V 以下である場合には、電池のエネルギー効率と電池容量の長期維持性とに優れ、かつ安全性にも優れた電池が得られる。

【0060】

実施例 8 又は 9 の電池において、濡れ性改善剤の還元分解電位が 0.0 V よりも高い濡れ性改善剤を使用した場合、電池の容量維持率が 99% を下回った要因については以下のように考えられる。

【0061】

通常、電池電圧は正極と負極の電位差であるが、電池を充放電した場合、負極電位自体は 0.0 V ~ 3.0 V の範囲となり、正極電位自体は 2.75 V ~ 4.3 V の範囲となるが、実施例 1 の電池は負極活物質に黒鉛を用いているため、充電時に負極電位が 0.0 V に限りなく近い値になる。それゆえ、添加剤の還元分解電位が 0.0 V よりも高い実施例 8 又は 9 の電池、あるいは比較例 9 の電池では、充電中に負極において、添加剤が徐々に還元分解し、これに伴って電池容量および電池容量維持率が低下したと考えられる。

【0062】

比較例 5 ~ 9 の電池は、電池容量および電池容量維持率は実施例 1 ~ 7 と同程度に良好な特性が得られた。これは溶媒に添加した添加剤の還元分解電位が 0.0 V であるためであると考えられる。ところが、比較例 5 ~ 9 は、表 2 に示すよ

うに過充電試験（3.0 I t）において全ての例で電池異常の発生が認められた。この原因は次のように考えられる。

【0063】

① 実施例および比較例の各電池は、主溶媒としてGBLとECとが用いられており、これらの酸化分解電位は、表1に示すように、それぞれ8.2 Vおよび6.2 Vである。他方、実施例1～7の添加剤の酸化分解電位は、4.6 V～5.2 Vであり、比較例5～9のそれは6.5 V～6.7 Vである。つまり、比較例5～9の添加剤の酸化分解電位は、主溶媒であるECのそれよりも高い。このため、3.0 I tの過充電試験において、添加剤（濡れ性改善剤）の分解により過充電電流が強制停止される前に、ECの分解が進んでしまう。この分解に伴うガスにより電池膨張等の異常が発生する。

② また、添加剤の酸化分解電位が高すぎるために、セパレータのシャットダウンが生じるまでに過充電が深化し、異常発熱が生じる。

【0064】

図1に、実施例1の電池における、3.0 I tの定電流を用いた過充電試験における、電池電圧と電流量と電池表面温度との時間変化のグラフを示す。図1において、電池電圧の時間変化が極太線で、電流量の時間変化が細線で、表面温度の時間変化が太線で表わされており、また縦軸は電池電圧（V）、電流量（mA）または電池表面温度（℃）の絶対値を示し、横軸は定電流の印加開始からの時間（分）を示す。表2に示すように、この電池は3.0 I tの過充電試験において電池の発火や破裂などの異常は見られなかった。

【0065】

電池の表面温度は、前記定電流の印加開始から23分後に40℃から急激に上昇し始め、印加開始から30分後に最大値（117℃）に達し、その後、緩やかに減少し始め、印加開始から45分後に40℃にまで降下した。

【0066】

電池の電圧は、前記定電流の印加開始から23～27分後に、約5 V付近で上昇が停滞し、その後約30秒間で極めて急激に上昇し12 Vの定常状態に達した。

【 0 0 6 7 】

電流量は、定電流の印加開始から 2 7 分後までは、2 1 0 0 m A の定常状態であったが、印加開始から 2 7 ~ 3 0 分後の間に急激に減少し始め、印加開始から 3 5 分後には約 1 0 m A にまで減少した。

【 0 0 6 8 】

上記のごとく、電圧および電流量の急激な変化が、定電流の印加開始から 2 3 ~ 2 7 分後に顕著に見られたことは、この時点において電池の内部抵抗が急激に上昇したことを意味する。この内部抵抗の急激な上昇は、主に上述のセパレータのシャットダウン効果に起因すると考えられる。また、これら電圧および電流量の急激な変化に先んじて、電池電圧の上昇が約 5 V 付近で停滞する現象（図中の * 部分）が認められたが、5 V 付近の電位はこの試験電池で使用した濡れ性改善剤（DME）の酸化分解電位（5. 1 V）と符合することから、上記停滞現象は濡れ性改善剤の分解に起因するものと考えられる。また、この後の電池電圧の急激な立ち上がりは、濡れ性改善剤の分解により電解液の濡れ性が失われ、セパレータのシャットダウン機能が発現したためと考えられる。

【 0 0 6 9 】

次に、上記過充電試験に対して安全性に差が生じる要因が、内部抵抗の増加と密接に関係することを、実施例 1 および比較例 5 の電池における内部抵抗（インピーダンス）の測定結果に基づいて説明する。

【 0 0 7 0 】

図 2 および図 3 は、それぞれ比較例 5 および実施例 1 の電池を、7 0 0 m A の定電流を用いて、4. 2 V ~ 4. 8 V 間の各充電電圧まで充電し、各充電電圧点におけるインピーダンスを複素平面上に図示（コールコールプロット）したものである。縦軸はインピーダンスの虚部（ $m\Omega$ ）であり、横軸はインピーダンスの実部（ $m\Omega$ ）である。

【 0 0 7 1 】

一般に、各充電電圧点のコールコールプロット上における、縦軸の値が 0 の点に対する横軸の値（バルク抵抗）は、主にセパレータ内の電解液抵抗を示すと考えられる。このことからして、バルク抵抗の増加は、セパレータのシャットダウ

ン効果の増大を表す。また、コールコールプロット上の円弧の大きさは電解液と電極との界面抵抗の大きさを表し、基本的には充電電圧が高くなると反応活性の高い活物質と電解液の反応が進行するため、界面抵抗が増大し円弧が大きくなる。

【0072】

ここで、図2に示すように、比較例5の電池では、充電電圧が4.2V～4.8Vの範囲においてはバルク抵抗が増加せず、41mΩと一定の値であることから、この充電電圧域ではセパレータのシャットダウン効果が発現していないと考えられる。

【0073】

これに対し、図3に示すように実施例1の電池では、充電電圧が4.2V～4.6Vの範囲においてはバルク抵抗が増加せず35mΩと一定であったが、4.7Vを越えると増加し、4.8Vでは168mΩにまで増加し、4.2V～4.8Vまでに約5倍のバルク抵抗増加が認められた。なお、図には示していないが、さらに充電電圧を高めた場合にはバルク抵抗の加速度的な増加が認められた。これらのことから、実施例1の電池では、電池電圧が4.6Vまでであればシャットダウン効果が作用することがないが、それ以上の電圧になると、濡れ性改善剤が分解してセパレータの濡れ性が低下することにより、セパレータのシャットダウン効果が発現することが判る。

【0074】

更に、実施例10、11および比較例10～15の電池を作製し、これらの電池を用いて、以下の実験3および4により濡れ性改善剤の添加量と、容量維持率および電池安全性との関係を調べた。

【0075】

(実施例10)

1, 2-ジメトキシエタン (DME) の添加量を、3質量%に代えて、0.5質量%にした以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0076】

(実施例11)

1, 2-ジメトキシエタン (DME) の添加量を、3 質量%に代えて、1 質量%にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0 0 7 7】

(比較例 1 0)

1, 2-ジメトキシエタン (DME) の添加量を、3 質量%に代えて、5 質量%にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0 0 7 8】

(比較例 1 1)

1, 2-ジメトキシエタン (DME) の添加量を、3 質量%に代えて、1 0 質量%にした以外は実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0 0 7 9】

(比較例 1 2)

リン酸トリオクチル (TOP) の添加量を、3 質量%に代えて、0. 5 質量%にした以外は比較例 5 と同様にして電池を作製した。

【0 0 8 0】

(比較例 1 3)

リン酸トリオクチル (TOP) の添加量を、3 質量%に代えて、1 質量%にした以外は比較例 5 と同様にして電池を作製した。

【0 0 8 1】

(比較例 1 4)

リン酸トリオクチル (TOP) の添加量を、3 質量%に代えて、5 質量%にした以外は比較例 5 と同様にして電池を作製した。

【0 0 8 2】

(比較例 1 5)

リン酸トリオクチル (TOP) の添加量を、3 質量%に代えて、1 0 質量%にした以外は比較例 5 と同様にして電池を作製した。

【0 0 8 3】

〔実験 3〕

上記実施例 1、1 0、1 1 および比較例 5、1 0 ~ 1 5 の電池の電解液につい

て、セパレータへの濡れ性を判定した。また、本実験の濡れ性判定においては、上記減圧を繰り返す浸漬条件に加え、浸漬時に常圧（1013 hPa）に維持したままの条件でもセパレータの濡れ性を判定した。それらの結果を表3に示す。

【0084】

〔実験4〕

実施例1、10、11および比較例5、10～15の電池における、電池容量および容量維持率の測定と過充電試験とを行った。それらの結果を表4に示す。本実験の過充電試験では、3.0Itの定電流を用いた結果のみを示す。

【0085】

【表3】

化学物質	No.	添加量 (質量%)	濡れ性 (減圧)	濡れ性 (常圧)
DME	実施例10	0.5	○	×
	実施例11	1	○	×
	実施例1	3	○	○
	比較例10	5	○	○
	比較例11	10	○	○
TOP	比較例12	0.5	○	○
	比較例13	1	○	○
	比較例5	3	○	○
	比較例14	5	○	○
	比較例15	10	○	○

【0086】

【表 4】

化学物質	No.	添加量 (質量%)	容量 (mAh)	容量維持 率 (%)	異常数 (3C)
DME	実施例10	0.5	699	99	0 / 5
	実施例11	1	701	99	0 / 5
	実施例1	3	701	99	0 / 5
	比較例10	5	700	99	1 / 5
	比較例11	10	696	98	2 / 5
TOP	比較例12	0.5	701	99	5 / 5
	比較例13	1	699	99	5 / 5
	比較例5	3	698	99	5 / 5
	比較例14	5	698	99	5 / 5
	比較例15	10	695	97	5 / 5

【0087】

上記表 3 から、常圧下において、TOP を用いた場合では、その添加量が 3 質量%未満であってもセパレータが電解液で濡れるのに対し、DME を用いた場合では、添加量が 3 質量%未満であると、濡れなかった。これに対し、減圧下（338 hPa）では該添加量が 3 質量%未満であってもセパレータが電解液で十分濡れることが解った。また表 3 には示していないが、他の実施例で用いた添加剤においても、TOP の場合と同様な傾向が認められた。これらの結果から、減圧下においては該添加剤の添加量は 3 質量%未満であっても良いことが解った。

【0088】

他方、表 4 から、過充電に対する電池異常の発生は、TOP を用いた電池（比較例 5、12～15）はいずれも異常数が 5 / 5 であり、TOP の添加量の変化による改善効果は全く認められなかった。これに対し、DME を用いた電池では、添加量が 3 % を越えると、安全性が低下する傾向が認められた。また、いずれの電池についても、添加量が 10 % であると、容量や容量維持率がやや低下する傾向が認められた。

【0089】

以上の結果は、添加剤の添加量が増加するとリチウムイオン電解質の溶解性や電解液のイオン伝導度が低下すること、電池内部に存在する添加剤が多くなるほ

ど過充電時における添加剤の分解が遅れるために、セパレータのシャットダウンに至る時間が多くかかること、などの要因に起因すると考えられる。このことから、上記濡れ性改善剤の添加量は 3 % 以下に設定することが望ましい。さらに、上記濡れ性を改善する範囲において、できる限り少ない添加量にすることが好ましい。また、濡れ性改善剤は電池の通常使用時に副反応等で消費されないものが好ましい。

【 0 0 9 0 】

更に、実施例 1 2 および比較例 1 6 の電池を作製し、これらの電池を用いた以下の実験 5 により、実質的に濡れ性を有さない非水溶媒とこの濡れ性を向上させる濡れ性改善剤とを備える構成がポリマー電池においてより良好である点を説明する。

【 0 0 9 1 】

(実施例 1 2)

トリプロピレングリコールジアクリレートと実施例 1 に示す電解液と同一の電解液とを 1 : 1 8 の割合で混合したものに、重合開始剤として *t*-ヘキシルパーオキシピバレート を 5 0 0 0 p p m 混入したプレポリマー組成物を注液した後、8 0 °C にて 3 時間加熱して硬化処理して調整したゲル状のポリマー電解質と、ポリエチレン製のセパレータとが、正極板と負極板との間に配置された発電要素を、例えばラミネート材からなる外被包材で挟み込み、この外被包材の周縁を融着し、電池内部要素を密封してなるポリマー電池を、公知の方法により作製した。

【 0 0 9 2 】

(比較例 1 6)

実施例 1 2 における電解液中の 1, 2-ジメトキシエタン (DME) を、リン酸トリオクチル (TOP) に代えた以外は実施例 1 2 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 9 3 】

〔実験 5〕

上記比較例 1 6 および実施例 1 2 の電池を、7 0 0 m A の定電流を用いて、4 . 2 V ~ 4 . 8 V 間の各充電電圧まで充電し、各充電電圧点に対する内部抵抗 (

インピーダンス) の変化を測定した。その結果を図 4 および図 5 に示す。

【 0 0 9 4 】

比較例 1 6 (図 4) のポリマー電池では、4. 2 V ~ 4. 8 V 間の各充電電圧点におけるバルク抵抗は約 4 0 m Ω とほぼ一定であった。これに対し実施例 1 2 (図 5) のポリマー電池では、4. 2 V ~ 4. 8 V の充電電圧間で 3 6 m Ω (4. 2 V) から 2 5 6 m Ω (4. 8 V) へと約 7 倍のバルク抵抗の増加が認められた。

【 0 0 9 5 】

また、表 2 等には示していないが、実施例 1 2 のポリマー電池は、実施例 1 の非ポリマー電池と同様に、電池容量、電池容量維持率および過充電試験 (3. 0 I t) に対して優れた性能を示すことが確認された。

【 0 0 9 6 】

これらのことから、濡れ性改善剤を備えた本発明電池であれば、ポリマー電池および非ポリマー電池のどちらにおいても、過充電の初期にセパレータのシャットダウン効果を機能させることができ、過充電時の安全性に優れた電池が実現できることが判った。

【 0 0 9 7 】

さらに、上記の如く、実施例 1 2 の電池のバルク抵抗は、4. 2 V から 4. 8 V の間で約 7 倍であったが、実施例 1 2 の電池と同じ濡れ性改善剤 (DME) を用いた実施例 1 (非ポリマー電池) のそれは、約 5 倍であった。このことから、セパレータのシャットダウン効果は、ポリマー電池においてより強力に作用している。

【 0 0 9 8 】

このように、非ポリマー電池に比べ、ポリマー電池の方がバルク抵抗の増加率が高い要因としては、以下の 2 点が考えられる。

① ポリマー電池では正極とセパレータの密着性が高いため、正極の電位がセパレータに伝わりやすく、セパレータに含まれる濡れ性改善剤がより分解し易い。

② 電解液自体がポリマーによって固定化されているため、流動可能な電解液

が電池系内に少なく、濡れ性改善剤とセパレータとの相対位置が固定化されている。その結果、セパレータのシャットダウン効果を機能させるのに必要な濡れ性改善剤の分解反応がより効率的に進行する。

【0099】

以上のことから、実質的に濡れ性を有さない非水溶媒とこの濡れ性を向上させることができる濡れ性改善剤とを備える構成は、電解液をゲルに保持させたポリマー電池においても顕著な作用効果を奏すること確認された。

【0100】

〔その他の事項〕

本発明は上記実施例に記載した形状の電池限定されるものではなく、円筒形、角形、コイン型等の各種形状の電池に適用可能であり、それらのサイズや材質は限定されない。

【0101】

また、電池の製造方法に関しても、本実施例に記される方法以外の方法であってもよい。

【0102】

また、本発明では、セパレータの材質は特に限定されないが、濡れ性改善剤の作用効果を確実に発揮させるためには、セパレータの熱溶融温度が、濡れ性改善剤の熱分解温度よりも高いことが好ましい。但し、セパレータの熱溶融温度が、電池性能を破壊する温度よりも高いような場合には、この限りでない。また、セパレータの構造については、不織布、微多孔質など、イオンが通過し得る空孔を有する構造であればよく、それらの空孔率、空孔サイズ、内部孔構造などは特に限定されない。

【0103】

また、正極活物質としては、高エネルギー密度の点でコバルト酸リチウムを用いることが好ましいが、 Li_xMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Co 、 Fe 、 Mn 、 V 、 Mo から選ばれる) のほか、 LiMOS_2 、 LiMPO_4 、スピネル型マンガン酸リチウムに代表されるリチウムマンガン複合酸化物、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 、 LiTiO_2 、 Li_xVO_y 等を排除するものではない(化学式中の x 、 y は各元

素の組成比に対応する数)。

【0104】

また、リチウム塩としては上記 LiBF_4 に限定されるものではなく、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ [但し、 $1 \leq x \leq 6$ 、 $n=1$ または 2] 等の1種もしくは2種以上を混合して使用できる。支持塩の濃度は特に限定されないが、電解液に対し $0.2 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ の範囲であることが好ましい。

【0105】

電解液に用いる溶媒としては、上述のように、それ自身では実質的にはセパレータ濡れ性がなく、電池の過充電の初期にあたる正極電位では分解しにくい性質と、を有する溶媒であれば好適に実施することができる。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネートと、ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン等の環状エステル化合物が挙げられ、これらを単体であるいは2種以上（環状カーボネート+環状エステル、環状カーボネート+環状カーボネート、環状カーボネート+環状カーボネート+環状エステル等）を混合して使用することもできる。その混合比率については特に限定はないが、電解液の電極への浸透性や電池特性への影響を考慮すると、環状カーボネートと環状エステル化合物とを混合する場合は $10:90 \sim 40:60$ の比率で混合することが望ましい。

【0106】

電解液に用いる濡れ性改善剤としては、上記の添加剤に限定されるものではなく、溶媒のセパレータ濡れ性の改善性と、電池の過充電の初期電位にあたる電圧で分解し易い性質と、を有する化合物であれば好適に実施することができる。

【0107】

また、上記濡れ性の判定では、セパレータのサイズを $2.5 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ と規定したが、測定対象のセパレータのサイズがこれよりも小さい場合は、該セパレータを複数枚準備し、その合計サイズが該規定サイズ以上になるような枚数を、同時に電解液に浸漬して質量変化を測定することで判定できる。

【0108】

また、上記ポリマー電解質の作製に、ポリエーテル系、ポリカーボネート系、ポリアクリロニトリル系のポリマーを、またはこれらの2種以上からなる共重合体あるいは架橋したポリマーを用いることができる。また、上記ポリマー電解質と電解液の混合質量比は、1 : 6 から 1 : 2 5 程度の範囲内であることが導電性や液保持性の点から好ましい。

【0109】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、信頼性の高い自己完結型の安全機構を実現でき、これにより保護回路等の外部安全機構を備えないリチウム二次電池においても、過充電に対する安全性を十分に確保することができる。したがって、本発明によると、高容量で安全性に優れたリチウム二次電池を安価に提供することができるという顕著な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1の電池に対する3.0V過充電試験における、電池電圧、電流量、電池表面温度の経時変化を表すグラフである。

【図2】

比較例5の電池における、各充電電圧におけるコールコールプロットを表すグラフである。

【図3】

実施例1の電池における、各充電電圧におけるコールコールプロットを表すグラフである。

【図4】

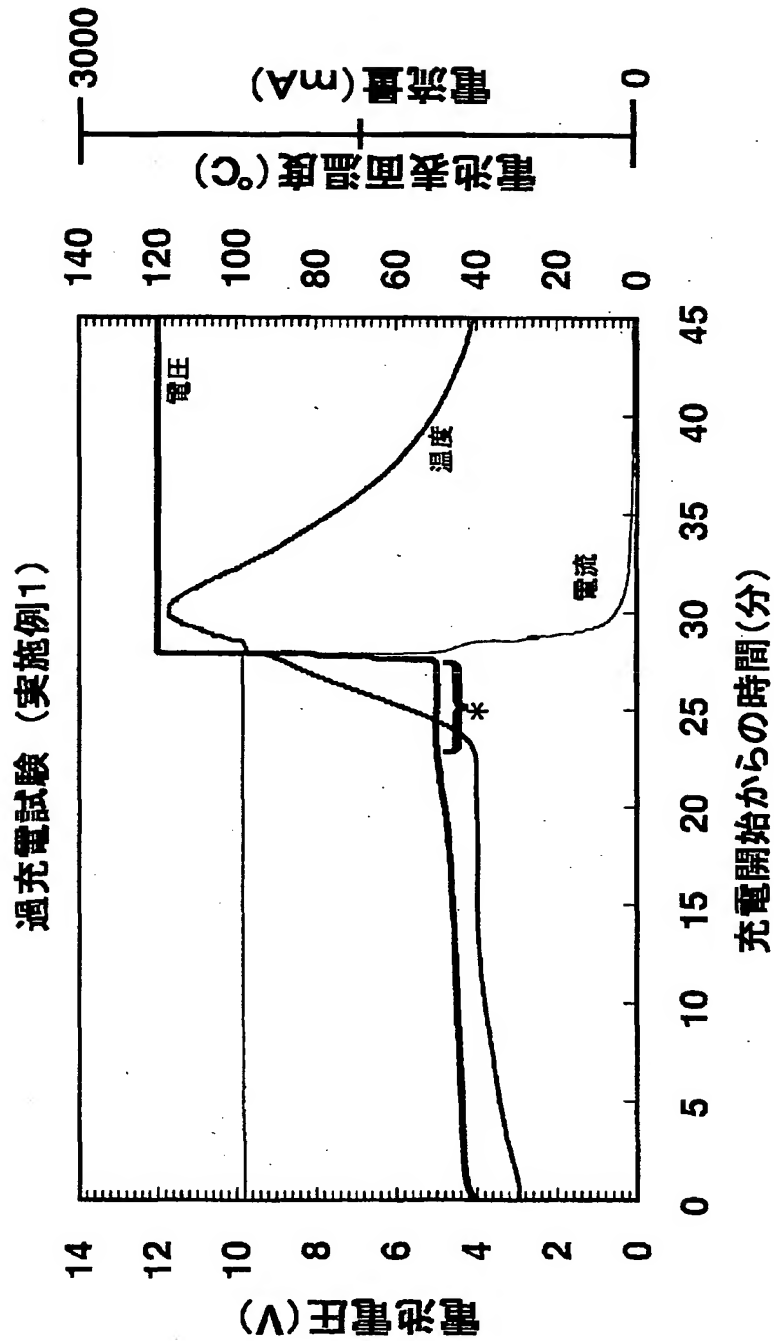
比較例16の電池における、各充電電圧におけるコールコールプロットを表すグラフである。

【図5】

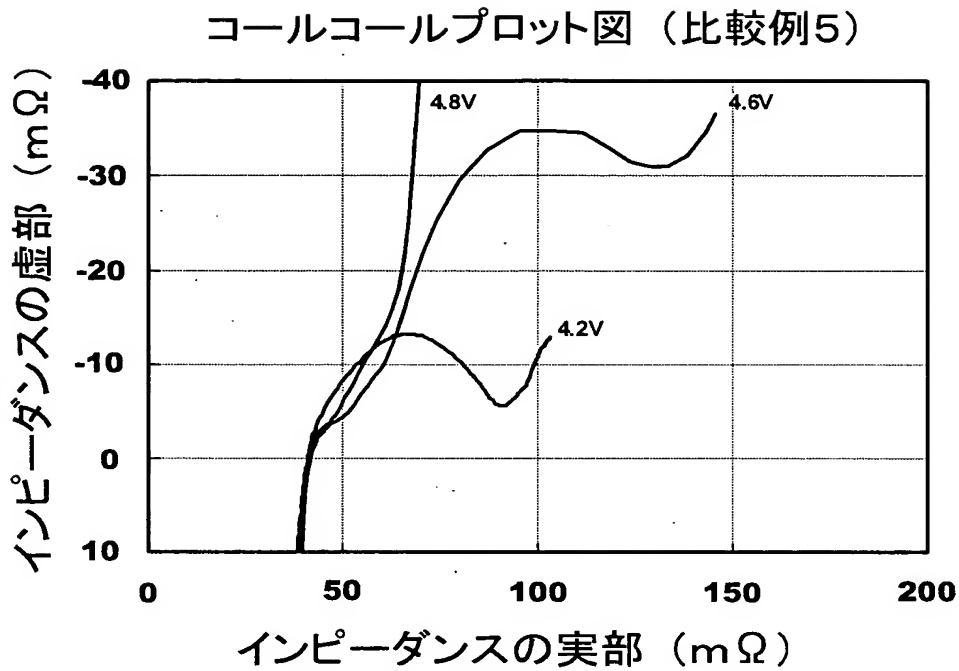
実施例12の電池における、各充電電圧におけるコールコールプロットを表すグラフである。

【書類名】 図面

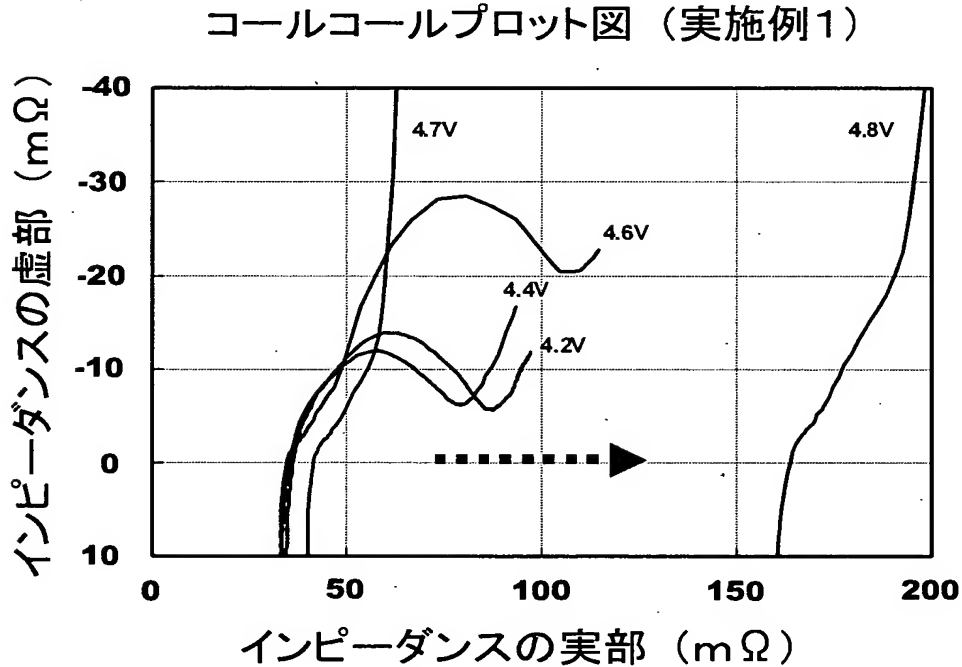
【図 1】



【図2】

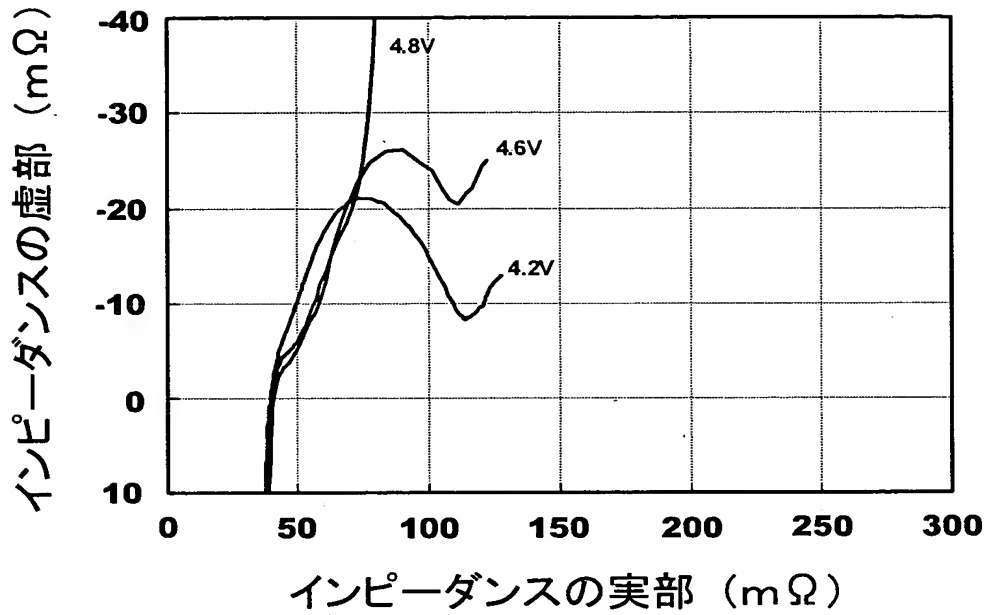


【図3】



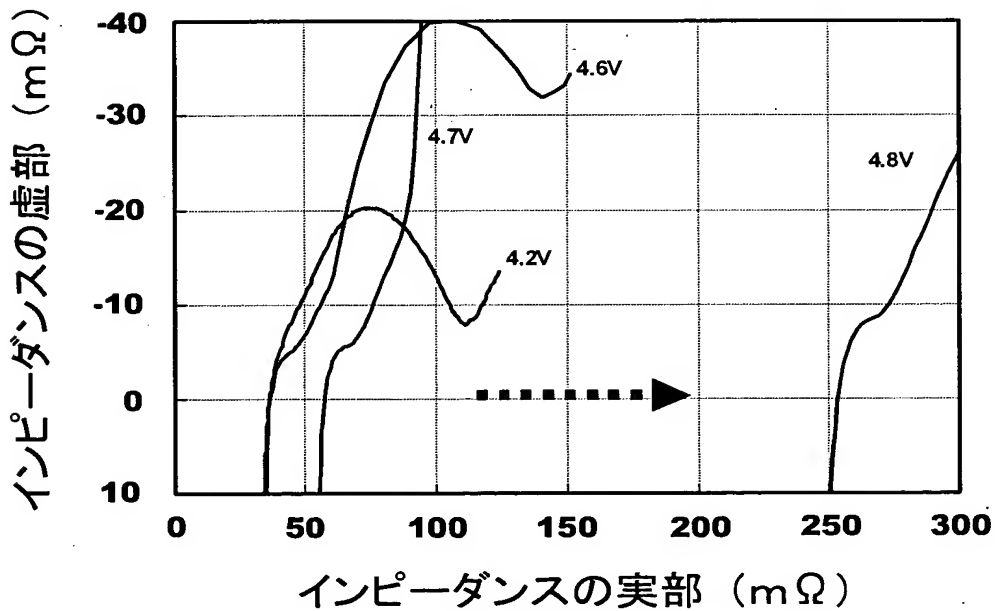
【図 4】

コールコールプロット図（比較例16）



【図 5】

コールコールプロット図（実施例12）



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保護回路等の安全機構を備えない電池においても、電気化学的特性を損なうことなく、過充電に対する安全性を向上させることができるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 非水溶媒と濡れ性改善剤とを含む非水電解液を有するリチウム二次電池であって、前記非水溶媒は、それ自体では実質的に前記セパレータに対する濡れ性を有さない溶媒であり、前記濡れ性改善剤は、前記非水溶媒に溶解し前記非水溶媒のセパレータに対する濡れ性を向上させることができ、かつ酸化分解電位が対極リチウム電位で4.5 V以上6.2 V以下の物質であるリチウム二次電池とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名 三洋電機株式会社